

**POLYTHIOPHENES****Publication number:** JP2003268083**Publication date:** 2003-09-25**Inventor:** ONG BENG S; LIU PIN; WU YILIANG; QI YU**Applicant:** XEROX CORP**Classification:**

- **international:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786; H01L51/05;  
H01L51/30; C08G61/00; H01B1/12; H01L29/66;  
H01L51/05; (IPC1-7): H01B1/12; C08G61/12;  
H01L29/786; H01L51/00

- **European:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2

**Application number:** JP20030004785 20030110**Priority number(s):** US20020042360 20020111**Also published as:**

EP1327646 (A1)  
US7132500 (B2)  
US6872801 (B2)  
US2006041103 (A1)  
US2003166829 (A1)  
EP1327646 (B1)  
DE60305540T (T2)

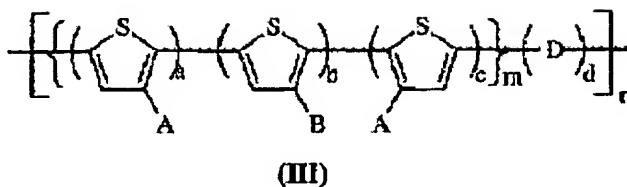
less &lt;&lt;

**Report a data error here****Abstract of JP2003268083**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide semiconductor polymers such as polythiophenes useful in applications of microelectronic devices including thin film transistor devices.

**SOLUTION:** The polythiophenes are shown by structural formula (III) (wherein, A is a side chain; B is H or a side chain; D is a bivalent linkage group; (a) and (c) are each the number of A-substituted thienylene groups; (b) is the number of B-substituted thienylene groups; (d) is 0 or 1; and n is the degree of polymerization or number of the monomer segment).

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



## Family list

10 family members for: **JP2003268083**

Derived from 7 applications

[Back to JP2003268083](#)

- 1 Polythiophenes and devices thereof**  
**Inventor:** ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+6)  
**Publication info:** **DE60305540D D1** - 2006-07-06
- 2 Polythiophenes and devices thereof**  
**Inventor:** ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+6)  
**Publication info:** **DE60305540T T2** - 2006-11-02
- 3 Polythiophenes and devices thereof**  
**Inventor:** ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+7)  
**Publication info:** **EP1327646 A1** - 2003-07-16  
**EP1327646 B1** - 2006-05-31
- 4 Polythiophenes and devices thereof**  
**Inventor:** ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G61/12; C08G61/00  
**Publication info:** **EP1679330 A1** - 2006-07-12
- 5 POLYTHIOPHENES**  
**Inventor:** ONG BENG S; LIU PIN; (+2) **Applicant:** XEROX CORP  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+10)  
**Publication info:** **JP2003268083 A** - 2003-09-25
- 6 Polythiophenes and devices thereof**  
**Inventor:** ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP (US)  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G61/12; H01B1/12; H01L29/786 (+7)  
**Publication info:** **US6872801 B2** - 2005-03-29  
**US2003166829 A1** - 2003-09-04
- 7 Polythiophenes and devices thereof**  
**Inventor:** ONG BENG S (CA); LIU PING (CA); (+2) **Applicant:** XEROX CORP  
**EC:** C08G61/12D1F; H01L51/00M2B2 **IPC:** C08G75/00; C08G61/12; H01B1/12 (+8)  
**Publication info:** **US7132500 B2** - 2006-11-07  
**US2006041103 A1** - 2006-02-23

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-268083

(P2003-268083A)

(43)公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
H 0 1 L 29/786		H 0 1 B 1/12	F 5 F 1 1 0
51/00		H 0 1 L 29/78	6 1 8 B
// H 0 1 B 1/12		29/28	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2003-4785(P2003-4785)  
(22)出願日 平成15年1月10日(2003.1.10)  
(31)優先権主張番号 10/042, 360  
(32)優先日 平成14年1月11日(2002.1.11)  
(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 590000798  
ゼロックス・コーポレーション  
アメリカ合衆国、コネチカット州、スタン  
フォード、ロング・リッジ・ロード 800  
(72)発明者 ベン エス オン  
カナダ オンタリオ ミシソガ ハーベイ  
クレセント 2947  
(72)発明者 ビン リウ  
カナダ オンタリオ ミシソガ デルター  
フィールド クレセント 1733  
(74)代理人 100075258  
弁理士 吉田 研二 (外1名)

最終頁に続く

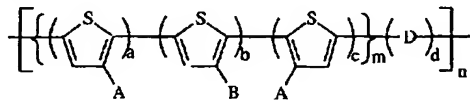
(54)【発明の名称】 ポリチオフェン類

(57)【要約】

【課題】 薄膜トランジスタ装置のような超小形電子装置の用途に有用な、ポリチオフェン類などの半導体ポリマーを提供する。

【解決手段】下記化1の構造式(III)を持つポリチオフェンであって、

【化1】



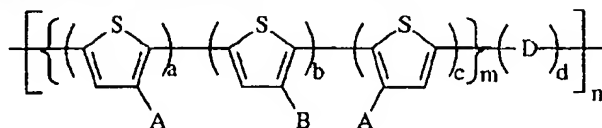
式中Aは側鎖であり、Bは水素又は側鎖であり、Dは二価結合基であり、a及びcは、Aが置換されたチエニレンの数を示し、bはBが置換されたチエニレンの数を示し、dは0又は1であり、nはモノマーセグメントの重合度または数を示すことを特徴とするポリチオフェン類を提供した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1の構造式 (III) を持つポリチ

オフエンであって、

【化1】



式中Aは側鎖であり、Bは水素又は側鎖であり、Dは二価結合基であり、a及びcは、Aが置換されたチエニレンの数を示し、bはBが置換されたチエニレンの数を示し、dは0又は1であり、nはモノマーセグメントの重合度または数を示すことを特徴とするポリチオフエン類。

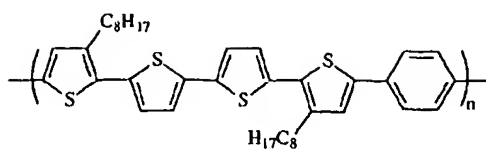
【請求項2】 請求項1に記載のポリチオフエン類であって、Aが長さにおいて5～約25の炭素原子を有し、Bが水素又はたとえば1～約4の炭素原子を有する短側

鎖であり、Dが、必要に応じて、アルキレン、 $\text{---O---R---O---}$ 、 $\text{---S---R---S---}$ 、 $\text{---NH---R---NH---}$  (Rはアルキレン、アリーレンまたはアリーレンあるいはヘテロ芳香族の不飽和部分である) の飽和部分であり、aが約1～約8であり、cが0～約8であり、bが0～約6であることを特徴とするポリチオフエン類。

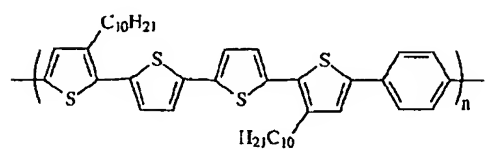
【請求項3】 下記化2の構造式を持つポリチオフエン類。

【化2】

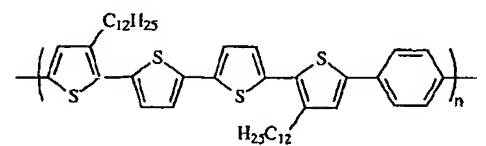
!(3) 003-268083 (P2003-268083A)



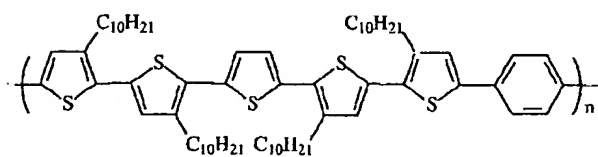
(1)



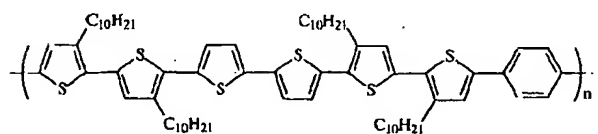
(2)



(3)

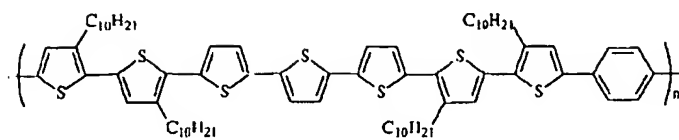


(4)

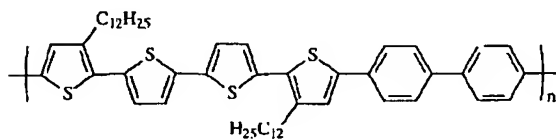


(5)

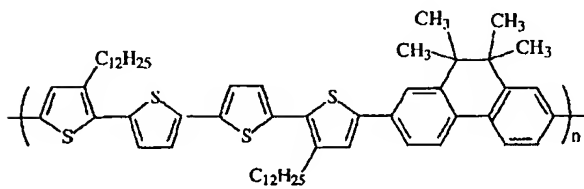
(4) 003-268083 (P2003-268083A)



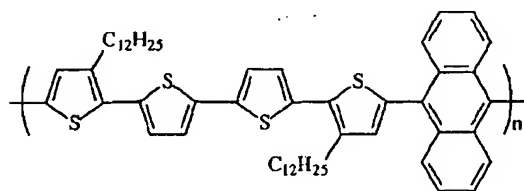
(6)



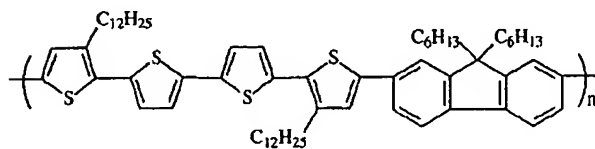
(7)



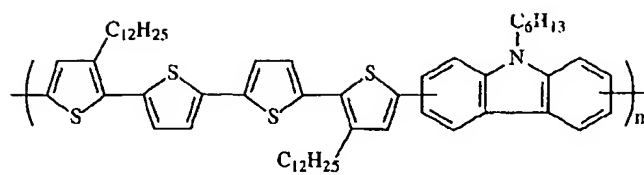
(8)



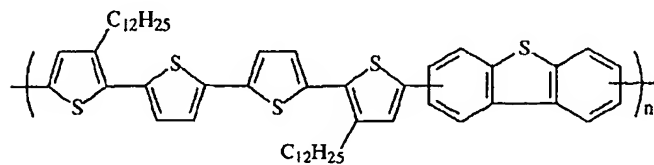
(9)



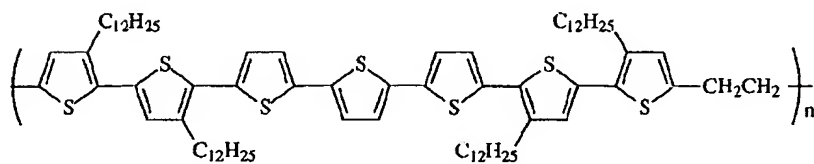
(10)



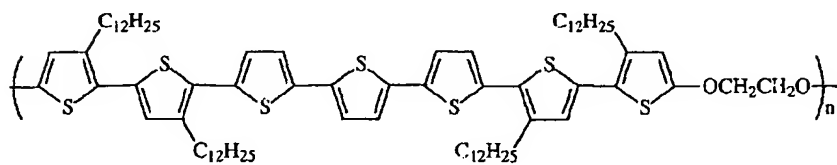
(11)



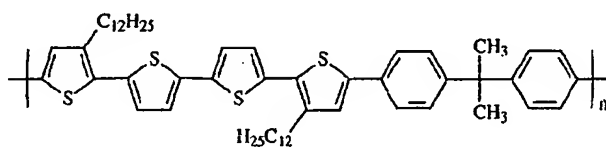
(12)



(13)

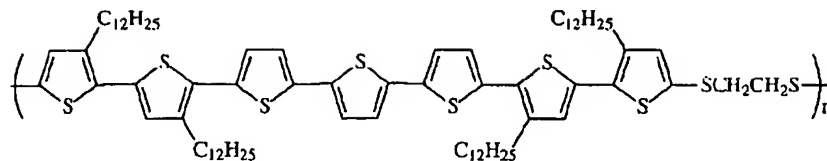


(14)



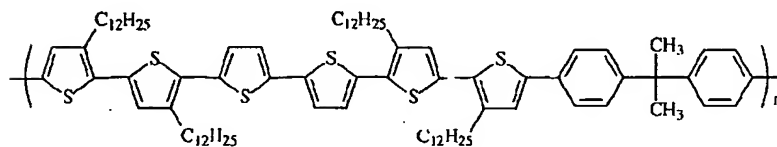
(15)





(16)

or



(17)

(式中、nはセグメントの数を示す。)

【請求項4】 請求項1に記載のポリチオフエン類であって、aが約1～約7であることを特徴とするポリチオフエン類。

【請求項5】 請求項1に記載のポリチオフエン類であって、nが約5～約3,000であることを特徴とするポリチオフエン類。

【請求項6】 請求項1に記載のポリチオフエン類であって、Aが5～約15の炭素原子を有するアルキルであり、Bが酸素原子であり、Dがアリーレンであり、a、b、c及びmが独立に数1、2、3から選ばれ、dが1であることを特徴とするポリチオフエン類。

【請求項7】 請求項1に記載のポリチオフエン類であって、(III)の数平均分子量(Mn)が約10,000～約30,000であり、重量平均分子量(Mw)が約15,000～約100,000であることを特徴とするポリチオフエン類。

【請求項8】 請求項1に記載のポリチオフエン類であって、Dがフェニレン、トリレン、キシレン、ピフェニレン、ピフェニレン置換体、フルオレニレン、アリーレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、ジベンゾフラネジイル、ジベンゾチオフエンジイル、及びカルバゾールジイルからなる群より選ばれたアリーレンであることを特徴とするポリチオフエン類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一般的に、ポリチオフエン類とその使用に関する。より詳細には、本発明は実施の形態において、少なくとも2つの異なるタイプの2,5-チエニレン単位を持つモノマーセグメントを含むポリチオフエン類に関する。ポリチオフエンは分子自己組織化が可能であり、マイクロエレクトロニクス素子の応用に理想的な薄膜内の規則的なマイクロ構造を提供

する。そのようなポリチオフエン類は、長い直鎖を有する特定のチエニレン部分を含み、ポリマー主鎖上に位置規則的(レジオレギュラ:regioregular)に配列し、ポリチオフエンの分子組織化を誘因および促進することに役立つことができる。

【0002】

【従来の技術】 薄膜トランジスタ(TFT)の活性半導体材料として有用な、ある種のポリチオフエン類などの半導体ポリマーが報告されている。これらのポリマーの多くは有機溶媒にかなりの溶解度を持つため、例えば、スピンコーティング、溶液キャスト、浸漬塗布、スクリーン印刷、スタンプ印刷、ジェット印刷等の溶液処理によってTFT内の半導体チャネル層に加工することができる。通常の溶液処理によって加工できることは、水素化アモルファスシリコンTFTなどのシリコンベースの装置に特有なコストの高い従来のフォトリソグラフィ処理に比べ、その製造をより簡単かつ低コストにする。更に、ポリマーTFTと呼ばれる、プラスチック基板上の可撓性TFTの製造のために非常に望ましい優れた機械的耐久性と構造可撓性とを備えた、ポリチオフエン類などのポリマー材料から作られたトランジスタが望まれている。可撓性TFTは、構造可撓性と機械的耐久性の特性を通常必要とする電子的装置の設計を可能にすると考えられる。有機又はポリマートランジスタ要素と共にプラスチック基板を用いれば、従来の堅牢なシリコンTFTを、機械的により頑丈で、構造可撓性のポリマーTFT設計に代えることができる。後者は、大面積画像センサ、電子ペーパー、その他可撓性TFTとしての表示媒体など、大面積装置として特に興味深いものであり、小型で構造可撓性の設計が可能となる。また、スマートカードや無線周波データキャリア(RFID)タグなどの低価格のマイクロエレクトロニクス用集積回路論理素子や、メモリ/記憶装置にポリマーTFTを用いる

と、その機械的耐久性が著しく向上し、その使用可能寿命が長くなる。しかし半導体ポリチオフェン類の多くは、周囲の酸素によって酸化的にドーパされ、導電率が増大してしまうため空気に触れると安定ではないと考えられる。この結果オフ電流が大きくなり、これらの材料から製造した装置の電流オン／オフ比は小さくなる。従ってこれらの材料の多くは、材料加工と装置製造の間に環境酸素を排除して酸化的ドーピングを起こさないように又は最小化するように厳重に注意しなければならない。この予防措置は製造コストを押し上げるため、特に大面積装置のための、アモルファスシリコン技術に代わる経済的な技術としてのポリマーTFTの魅力が削がれてしまう。これら及びその他の欠点は、本発明の実施の形態において回避され、あるいは最小となる。

#### 【0003】

【特許文献1】米国特許第6,150,191号

【特許文献2】米国特許第6,107,117号

【特許文献3】米国特許第5,969,376号

【特許文献4】米国特許第5,619,357号

【特許文献5】米国特許第5,777,070号

【非特許文献1】D. J. ガンドラハラ、"Pentacene organic thin film transistors - molecular ordering and mobility", IEEE Electron Device Lett., Vol.18, p.87(1997)

【非特許文献2】F. ガルニエら、"Molecular engineering of organic semiconductors: Design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers", Amer. Chem. Soc., Vol.115, p.8716(1993)

【非特許文献3】Z. バオら、"Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for field-effect thin film transistor application with high mobility", Appl. Phys. Lett. Vol.69, p.4108(1996)

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】電界効果TFTに使用される有機半導体材料は数多く述べられている。これらの材料としては、ペンタセン（例えば、D. J. ガンドラハラ、"Pentacene organic thin film transistors - molecular ordering and mobility", IEEE Electron Device Lett., Vol.18, p.87(1997)を参照。）などの有機小分子や、セキシチオフェン類又はそれらの変異体（例えば、F. ガルニエら、"Molecular engineering of organic semiconductors: Design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers", Amer. Chem. Soc., Vol.115, p.8716(1993)を参照。）などのオリゴマー類、及びポリ（3-アルキルチオフェン）（例えば、Z. バオら、"Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for field-effect thin film transistor application with high mobility", Appl. Phys. Lett. Vol.69, p.4108(1996)を参照。）などの特定のポリチオフェン類が挙げられる。有

機材料をベースとしたTFTは一般に、シリコン結晶やポリシリコンTFTなどの従来のシリコンを用いた類似物より性能特性は劣るが、高い移動度を必要としない分野での用途には十分有用である。これには、イメージセンサ、アクティブマトリックス型液晶ディスプレイ、スマートカードやRFIDタグなどの低価格のマイクロエレクトロニクス等の大面積装置が挙げられる。有機又はポリマー材料から作られたTFTは、機械的耐久性、構造可撓性を備え、装置の活性媒質上に直に組み込むことが可能で、これにより装置を小型化して運搬性を向上すると考えられるため、前述の分野において機能的にも構造的にも従来のシリコン技術より望ましい。しかし、小分子又はオリゴマーをベースとした装置の殆どは、困難な真空蒸着法を用いて製造しなければならない。主として、小分子材料は不溶性であるか、スピコーティング、溶液キャスト、スタンプ印刷などの溶液処理では通常均一な薄膜ができないため、真空蒸着を用いる。更に、真空蒸着では、大面積の形状のための一定した薄膜品質を得ることも困難である。例えば、位置規則性ポリ（3-アルキルチオフェン-2, 5-ジイル）である位置規則性ポリチオフェン類から溶液処理によって製造したポリマーTFTは、適度に良い移動度を持つにもかかわらず空気中で酸化的ドーピングを受けて劣化し易い。実際の低コストTFT設計には、安定かつ溶液処理が可能で、その性能が周囲の酸素によって悪影響を受けない半導体材料が必須である。例えば、ポリ（3-アルキルチオフェン-2, 5-ジイル）などの位置規則性ポリチオフェン類は空気に非常に敏感である。周囲条件においてこの材料から製造したTFTは通常、非常に大きなオフ電流と、非常に低い電流オン／オフ比と、急激な性能特性の低下を示す。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、薄膜トランジスタ装置のような超小形電子装置の用途に有用な、ポリチオフェン類などの半導体ポリマーの提供である。

【0006】本発明の別の特徴は、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の一般的な有機溶媒に溶解するポリチオフェン類の提供であり、このためスピコーティング、スクリーン印刷、スタンプ印刷、浸漬塗布、溶液キャスト、ジェット印刷等の溶液処理によって加工することができる。

【0007】更に別の本発明の特徴は、ポリチオフェンチャネル層を持ち、その層の導電率が $10^{-6}$ 〜約 $10^{-9}$  S/cm（ジーメンス／センチメートル）である薄膜トランジスタなどの電子的装置の提供である。

【0008】更に本発明の特徴は、合成可能なポリチオフェン類を提供することであり、このポリチオフェン類は、周囲の酸素による酸素ドーピングに対して高い抵抗

性を有する。

【0009】また更に本発明の特徴は、ポリチオフェン類とそれを用いた装置の提供であり、この装置は酸素の悪影響に対して強い抵抗性を示し、つまりこの装置は比較的高い電流オン／オフ比を示し、その性能は通常、位置規則性ポリ（3-アルキルチオフェン-2,5-ジイル）などの位置規則性ポリチオフェン類から製造したもののように急激に低下することなく、あるいは最小限の低下と同程度である。

【0010】また別の本発明の特徴は、特殊な構造的特徴を持ち、これにより適当な加工条件下において分子が自己配列し、またその構造的特徴が装置性能の安定性をも向上させるようなポリチオフェン類の提供である。適

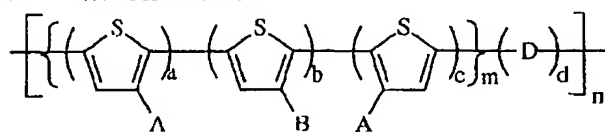
当な分子配列により、効率よく電荷キャリアを移動させて高い電気的特性を得るために重要な、薄膜中のより高次の分子構造配列が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の様々な代表的な実施の形態を図1～図4に示す。ここでは薄膜トランジスタ（TFT）構造体中のチャネル材料としてポリチオフェン類を用いている。

【0012】本発明の態様は次のポリチオフェン類に関する。下記化3の構造式（III）を持つポリチオフェン類。

【化3】

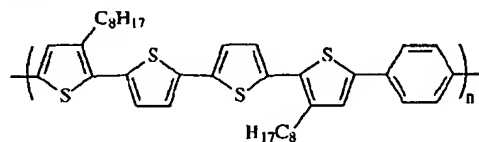


(III)

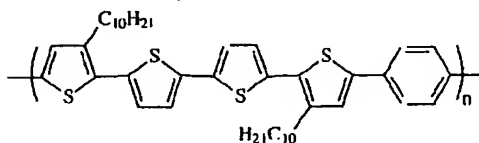
式中Aは側鎖であり、Bは水素又は側鎖であり、Dは二価結合基であり、a及びcは、Aが置換されたチエニレンの数を示し、bはBが置換されたチエニレンの数を示し、dは0又は1であり、nはモノマーセグメントの重合度または数を示す。

【0013】Aが長さにおいて5～約25の炭素原子を有し、Bが水素又はたとえば1～約4の炭素原子を有する短側鎖であり、Dが、必要に応じて、アルキレン、-O-R-O-、-S-R-S-、-NH-R-NH-（Rはアルキレン、アリーレンまたはアリーレンあるいはヘテロ芳香族の不飽和部分である）の飽和部分であり、aが約1～約8であり、cが0～約8であり、bが0～約6であるポリチオフェン。化4の構造式を持つポリチオフェン。式中、nはセグメントの数を示す。

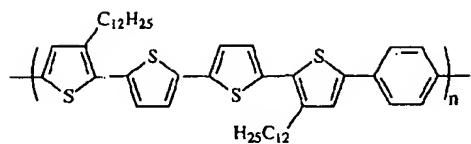
【化4】



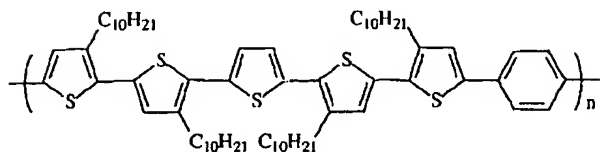
(1)



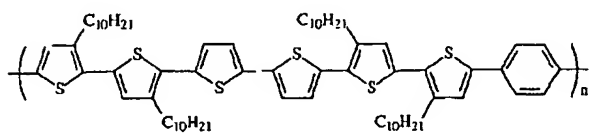
(2)



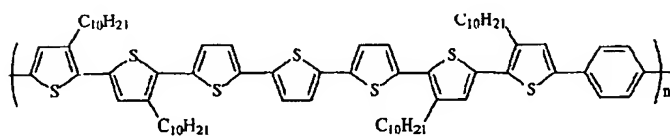
(3)



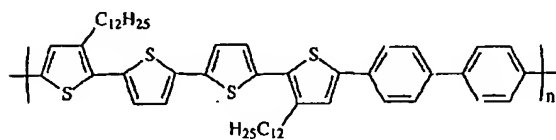
(4)



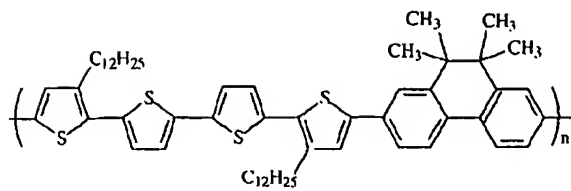
(5)



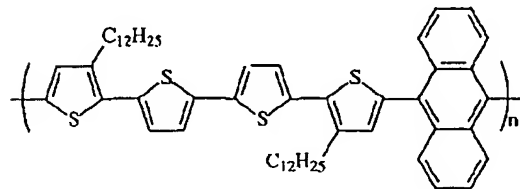
(6)



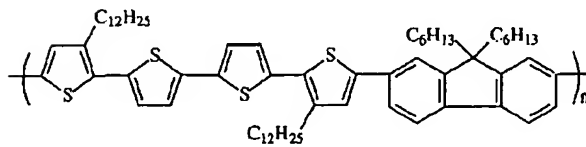
(7)



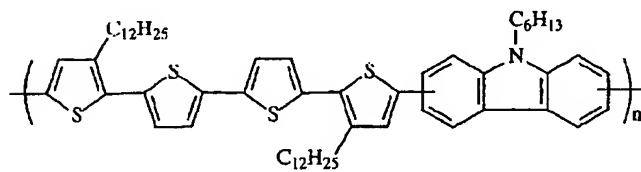
(8)



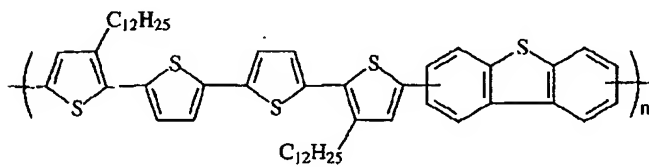
(9)



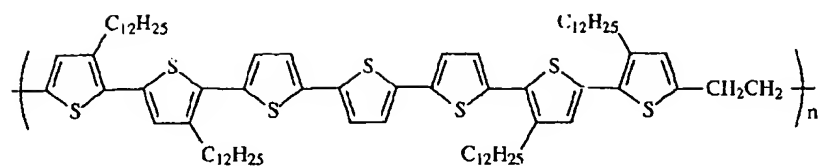
(10)



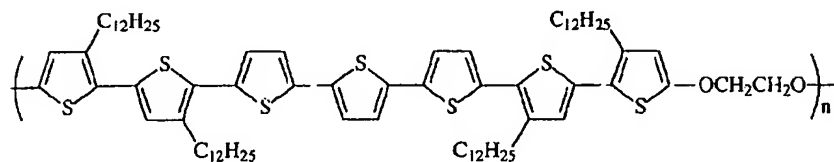
(11)



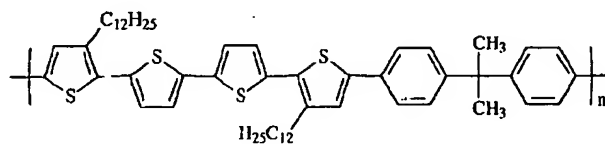
(12)



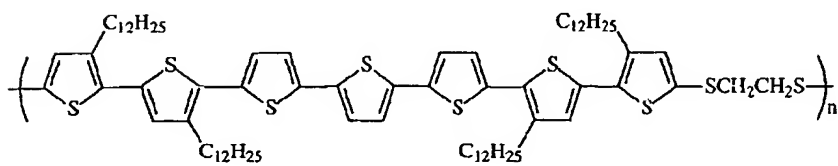
(13)



(14)

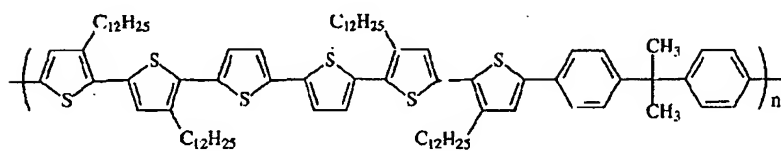


(15)



(16)

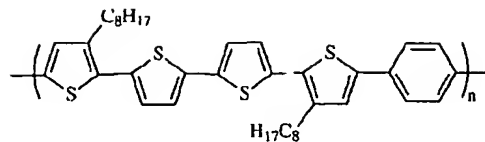
or



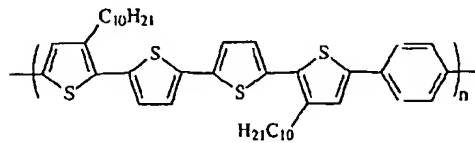
(17)

【0014】下記化5の構造式を持つポリチオフェン。

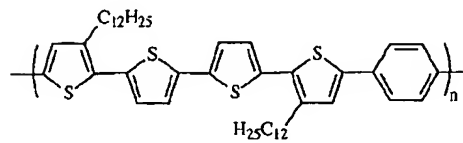
【化5】



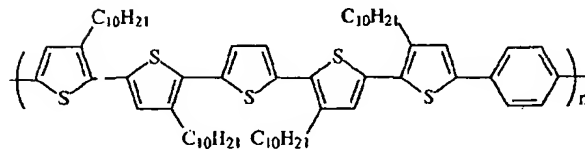
(1)



(2)



(3)



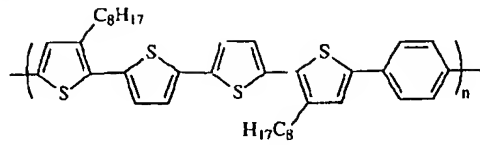
(4);

Aがアルキルであり、Bがアルキルであるポリチオフェン。Aが1～約25の炭素原子を有するアルキルであり、Bが水素又は1～約4の炭素原子を有する短鎖鎖であるポリチオフェン。Aが約5～約25の炭素原子を有し、Bが約1～約4の炭素原子を有するポリチオフェン。aが約1～約7であるポリチオフェン。bが約1～約7であるポリチオフェン。dが0であるポリチオフェン。dが1であるポリチオフェン。nが約5～約5,000であるポリチオフェン。nが約5～約3,000であるポリチオフェン。nが約2,000～約4,000であるポリチオフェン。Aが約6～約25の炭素原子を有するアルキルであり、Bが水素又は1～約3の炭素原子を有するアルキルであり、Dがそれぞれ約6～約40の炭素原子を有するアリーレン又はジオキシアレン (dioxylene)、又は、それぞれ約1～20の炭素原子を有するアルキレン又はジオキシアレンであるポリチオフェン。Aが約6～約12の炭素原子を有するアルキルであり、Bが水素原子であるポリチオフェン。Aが5～約15の炭素原子を有するアルキルであり、Bが水素原子であり、Dがアリーレンであり、a、b、c及びmが独立に数1、2、3から選ばれ、dが1であるポリチオフェン。Aが約6～約12の炭素原子を有するアルキルで

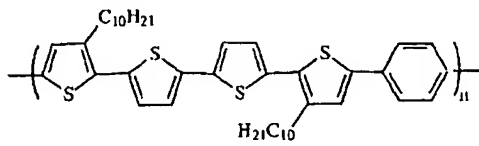
あり、Bが水素原子であり、Dがアリーレンであり、a = c = m = 1であり、bが2であり、dが1であるポリチオフェン。nが約5～約5,000であるポリチオフェン。ポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフ法より求めた(III)の数平均分子量(Mn)が約10,000～約30,000であり、重量平均分子量(Mw)が約15,000～約100,000であるポリチオフェン。(III)の数平均分子量(Mn)が約2,000～約10,000であり、重量平均分子量(Mw)が約4,000～約50,000であり、ポリチオフェン。Aがヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、又はペンチルデシルであるポリチオフェン。Dがフェニレン、トリレン、キシレン、ビフェニレン、ビフェニレン置換体、フルオレニレン、アリーレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、ジベンゾフラネジイル、ジベンゾチオフェンジイル、及びカルバゾール-ジイルからなる群より選ばれるアリーレンであるポリチオフェン。Dがアルキレン、ジオキシアレン、ジオキシアレン、及びオリゴエチレン酸化物からなる群から選ばれる飽和結合であるポリチオフェン。

【0015】下記化6の構造式で示され、又は包含さ

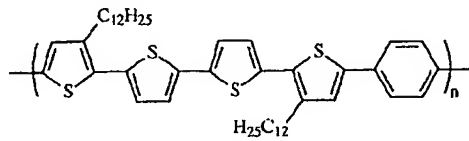
れ、 $n$ が繰り返しセグメントの数を示し、約5～約4、【化6】  
 000の数であるポリチオフェン。



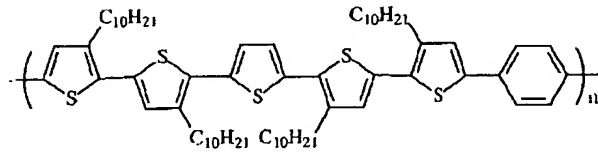
(1)



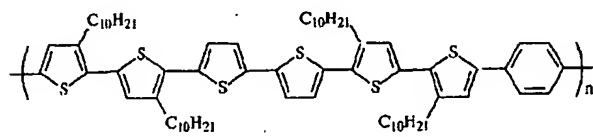
(2)



(3)



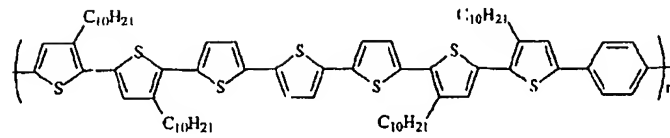
(4)



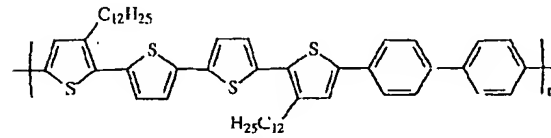
(5)



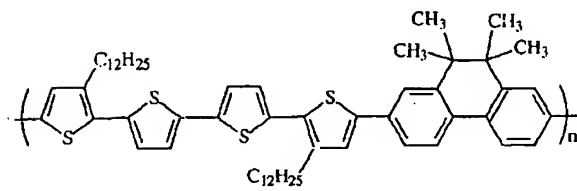
(第4) 103-268083 (P2003-268083A)



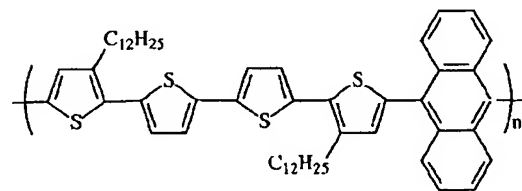
(6)



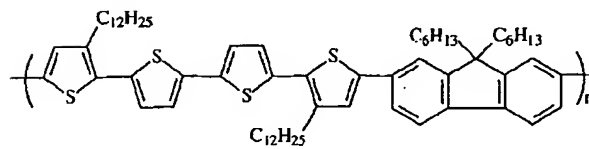
(7)



(8)

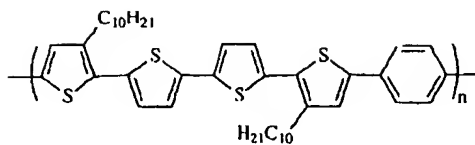


(9)

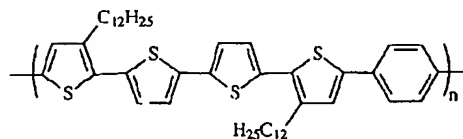


(10);

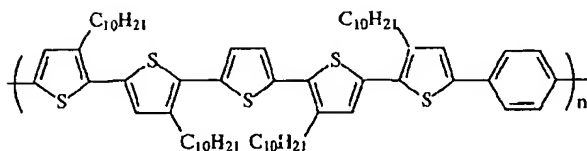
【0016】下記化7の構造式で示されたポリチオフェン。  
【化7】



(2)



(3)

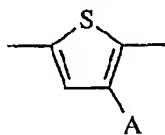


(4);

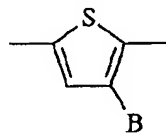
【0017】モノマーセグメントが下記化8 (I) (II) を含み、Aが側鎖であり、Bが水素又は側鎖であり、Dが二価結合基であり、モノマーセグメント中のAが置換されたチエニレン単位(I)の数が約1～約10であり、

Bが置換されたチエニレン単位(II)の数が0～約5であり、二価結合基Dの数が0又は1であるポリチオフェン。

【化8】



(I)



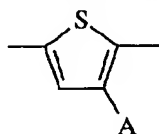
(II)



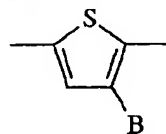
【0018】下記化9の2種類の2,5-チエニレン単位(I) (II)および適当な割合の二価結合基Dを含むモノマーセグメントから生成され、Aがたとえば長さにおいて約5～約25の原子を有する長側鎖であり、Bが水素原子又はたとえば長さにおいて、4以下、又は約4の炭素原子、より詳細には、長さにおいて約1～約3の炭素

原子を有する短側鎖であり、Dがたとえばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレンなどの飽和部分、又は、たとえばアリーレン、ビアリーレン、フルオレニレン、などのアリルの不飽和部分であるポリチオフェン。

【化9】



(I)



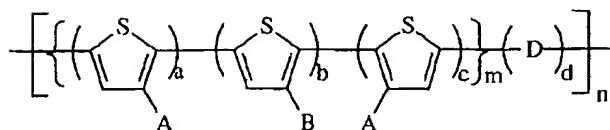
(II)



モノマーセグメント中のAが置換されたチエニレン単位(I)の数は、たとえば約1～約10でもよく、チエニレン単位(II)の数は、0～約5でもよく、二価セグメントDの数は、たとえば0又は1でもよい。

【0019】本発明の実施の形態において、ポリチオフェン類は、下記化10の構造式(III)で示される。

【化10】



(III)

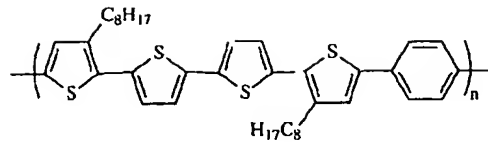
式中、Aは、たとえば長さにおいて5～25の原子を有する長側鎖であり、Bは水素原子、又は、たとえば長さにおいて4又は4以下の炭素原子を有する短側鎖であり、Dはメチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレンなどの飽和部分、またはアリーレン、ビアリーレン、フルオレニレンなどの不飽和部分の二価セグメントであり、a及びcはAが置換したチエニレンの数であり、たとえばaが約1～約8で、cがたとえば0～約8であり、bはBが置換したチエニレン単位の数であり、たとえば0～約5であり、dは、たとえば0又は1であり、nはポリチオフエン(III)中のモノマーセグメントの重合度又は数であり、たとえば約5～5,000以上であり、さらに詳細には、10～1,000である。ポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフ法より求めた、本発明のポリチオフエンの数平均分子量( $M_n$ )は、たとえば約2,000～約100,000、より詳細には、約4,000～約50,000でもよく、重量平均分子量( $M_w$ )は、約4,000～500,000、より詳細には、約5,000～10,000でもよい。

【0020】Aの例は、たとえばベンチル、ヘキシル、

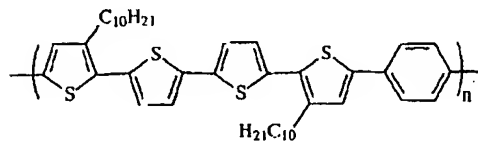
ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンチルデシルなどの約5～30の炭素原子、たとえばメトキシブチル、メトキシヘキシル、メトキシヘプチルなどのアルコキシアルキル、ポリエチレン酸化物などのポリエーテル鎖、パーフルオロアルキルなどのパーハロアルキル、及びトリアルキルシロキシアルキル誘導体などのポリシロキシ鎖などであり、Bは水素、塩素、フッ素、またはホウ素原子などのハロゲンあるいはハロゲン化物、メチル、エチル、プロピルのようなアルキル、及びメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシを含む。二価結合基Dの例は、メチレン、エチレン、ジアルキルメチレン、プロピレンなどのアルキレン、フェニレン、ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、オリゴアリーレンなどのアリーレン、およびジオキシアルキレン、ジオキシアリーレン、オリゴエチレン酸化物などである。

【0021】ポリチオフエンの具体例は、下記化11の構造式を含む。式中nはセグメントの数を示す。

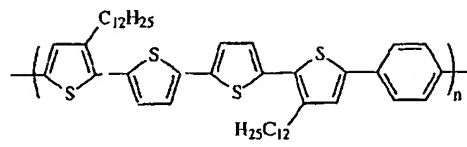
【化11】



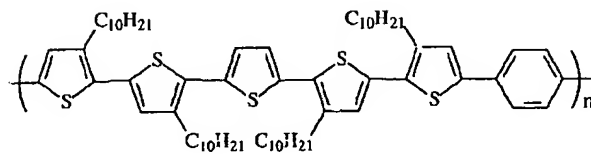
(1)



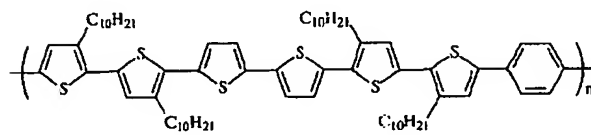
(2)



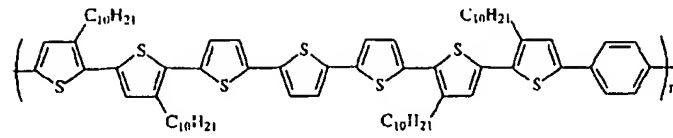
(3)



(4)



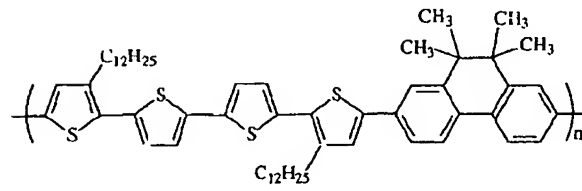
(5)



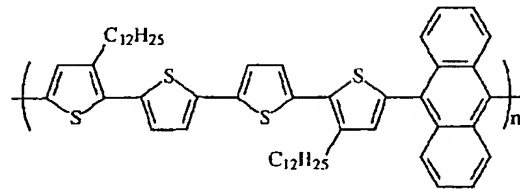
(6)



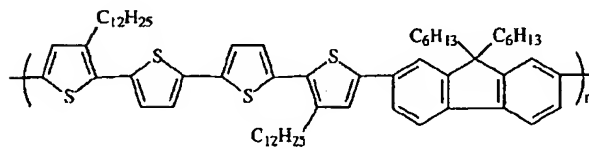
(7)



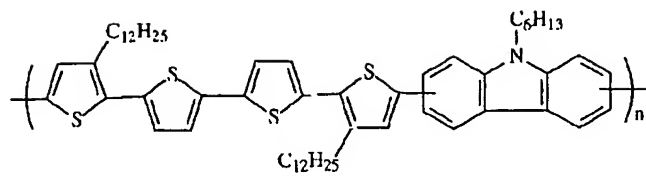
(8)



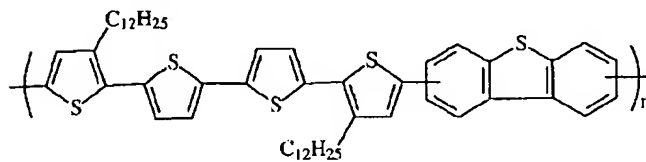
(9)



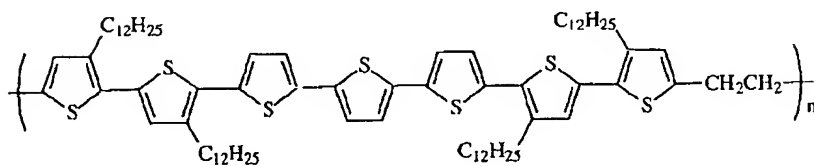
(10)



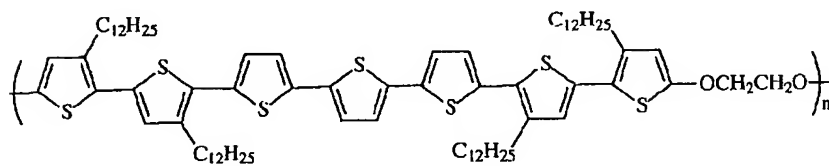
(11)



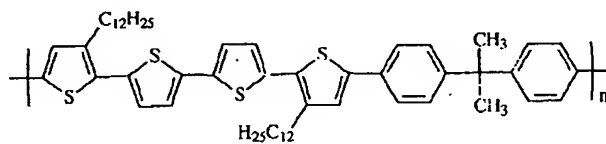
(12)



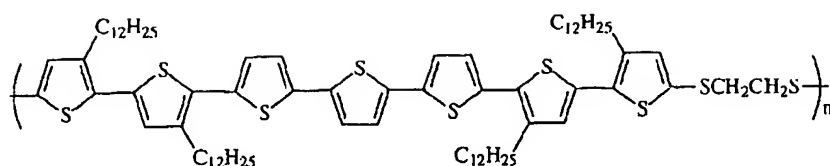
(13)



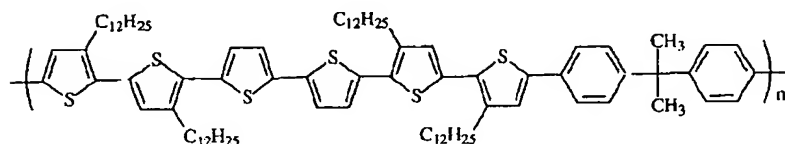
(14)



(15)



(16)



(17)

【0022】本発明の実施の形態において、ポリチオフェン類は、一般的な有機被覆溶媒に可溶であり、たとえば、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の溶媒に少なくとも約0.1重量%、より詳細には、約0.5~約5重量%の溶解度を持つ。更に、このポリチオフェン類を薄膜トランジスタ装置の半導体チャネル層に加工すると安定した導電率となり、一般的な4プローブ伝導率測定法によれば、導電率は、例えば、約 $10^{-9}$ ~約 $10^{-6}$  S/cm、より詳細には約 $10^{-8}$ ~約 $10^{-7}$  S/cmである。

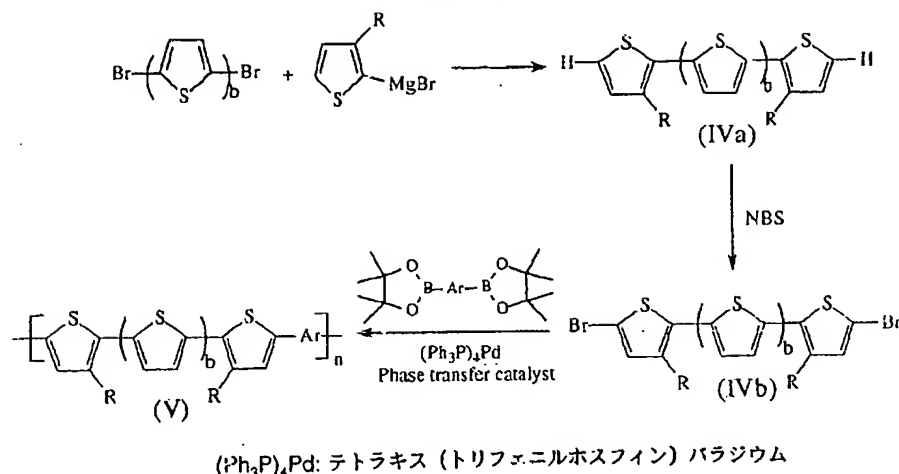
【0023】本発明のポリチオフェン類の作成には、多くの合成方法が適しているが、主にどの特定のポリチオフェンを望むかに依存する。たとえば、 $a=c=d=m=1$ で、 $B=H$ で、 $D=Ar$  (アリーレン) の一般構造式(III)で示されるポリチオフェン類の一部であるポリチオフェン(V)は、適当なアリーレンジボラートを用いてスズキカップリング反応によって作成される。

【0024】特に、構造式(IVb)は、構造式(IVa)の

臭素化によって得られ、構造式(IVa)は、2-プロモ-3-アルキルチオフェンとオリゴチオフェンジブロマイドの反応から得られる(スキーム1参照)。スズキカップリング重合は、一般的に、トルエンなどの適当な溶媒中で、たとえば、約80℃~約100℃の温度で不活性雰囲気下で、約2~約6モルパーセントのテトラキス(トリフェニルフォスフィン)-パラジウム、1M~2Mの水溶液の形式の炭酸ナトリウムなどの無機塩基の約2から約4モルの等価物、及び約1~5モルパーセントのテトラブチルアンモニウム塩化物又はトリカブチルメチルアンモニウム塩化物などの相転移触媒の存在下、等モルの(IVb)等価物とアリーレンジボラートの混合液を攪拌しながら加熱することにより達成される。重合の後、構造式(V)のようなポリチオフェン生成物は、メタノールからの沈殿によって分離され、必要に応じてメタノール、トルエン、クロロベンゼンなどのような適当な溶媒を用いてソックスレー抽出が行われる。

【化12】

## スキーム 1



【0025】図1は、基板16と、それに接した金属接点18（ゲート電極）と、絶縁性誘電体層14の層と、その上に置かれた2つの金属接点20及び22（ソース及びドレイン電極）を含むTFT構造体10の概略図である。図1に示すように、金属接点20及び22の上と間にはポリチオフェン半導体層12がある。

【0026】図2は、基板36と、ゲート電極38と、ソース電極40と、ドレイン電極42と、絶縁性誘電体層34と、ポリチオフェン半導体層32を含む、TFT構造体30の概略図である。

【0027】図3は、ゲート電極として作用する高濃度n-ドーパシロコンウエハ56、熱により生成した酸化ケイ素誘電体層54、及びポリチオフェン半導体層52を含み、ポリチオフェン半導体層52の上にソース電極60及びドレイン電極62が置かれた別のTFT構造体50の概略図である。

【0028】図4は、基板76と、ゲート電極78と、ソース電極80と、ドレイン電極82と、ポリチオフェン半導体層72と、絶縁性誘電体層74を含む、他のTFT構造体70の概略図である。

【0029】本発明の一部の実施の形態では、必要に応じて、図1～図4の各トランジスタ構造体の上にポリマーなどの保護層を加えても良い。図4のTFT構造体では、絶縁性誘電体層74は保護層としても機能する。

【0030】実施の形態において、また更に本発明とその図を参照するなら、基板層は一般に、目的とする用途に応じて、様々な適当な形のシリコンを含むシリコン材料、ガラス板、プラスチックフィルム又はシート、等である。構造可撓性の装置では、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミドシート等のプラスチック基板を用いる。基板の厚さは、例えば約10μm～10mm以上であり、詳細な厚さは、可撓性のプラスチック基板では約50～約100μm、ガラス又はシリコンなどの堅牢な基板では約1～約10mmである。

【0031】ゲート電極をソース及びドレイン電極と隔てることができ、半導体層に接している絶縁性誘電体層は一般に、無機材料膜、有機ポリマー膜、又は有機-無機複合材料膜とすることができる。誘電体層の厚さは、例えば約10nm～約1μm、より詳細な厚さは約100～約500nmである。誘電体層に適した無機材料の具体例としては、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸チタン酸バリウム、等が挙げられ、誘電体層に適した有機ポリマーの具体例としては、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ（ビニルフェノール）、ポリイミド類、ポリスチレン、ポリ（メタクリレート）類、ポリ（アクリレート）類、エポキシ樹脂、等が挙げられ、無機-有機複合材料の具体例としては、ポリエステル、ポリイミド、エポキシ樹脂等のポリマー中に分散した超微小金属酸化物粒子などが挙げられる。絶縁性誘電体層の厚さは通常、使用する誘電体材料の比誘電率に応じて約50～約500nmである。より詳細には、誘電体材料は例えば約3以上の比誘電率を持つため、約300nmの適当な誘電体の厚さがあれば望ましい静電容量、例えば約10<sup>-9</sup>～約10<sup>-7</sup>F/cm<sup>2</sup>とすることができる。

【0032】例えば誘電体層とソース/ドレイン電極との間に接して、本願に述べるポリチオフェン類を含む活性半導体層を置く。このとき、この層の厚さは通常、例えば約10nm～約1μm、又は約40～約100nmである。この層は通常、本発明のポリチオフェン類の溶液からスピンコーティング、キャスト、スクリーン、スタンプ、又はジェット印刷などの溶液処理によって製造可能である。

【0033】ゲート電極は、金属薄膜、導電性ポリマー膜、導電性インキ又はペーストから作った導電性膜、あるいは基板自体（例えば、高濃度にドーパしたシリコン）とすることができる。ゲート電極材料の例としては、アルミニウム、金、クロム、酸化インジウムスズ、



導電性ポリマー類、導電性インキ／ペースト等が挙げられるが、これらに限るものではない。導電性ポリマーは、ポリスチレンスルホナートをドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PSS/PEDOT)などであり、導電性インキ／ペーストは、カーボンブラック／グラファイト又はコロイド状の銀をポリマーバインダ中に分散したもの(例えば、アチソン・コロイズ社(Acheson Colloids Company)製のエレクトロダグ(ELECTRODAG)や、銀を充填した導電性熱可塑性インキ(ノエル・インダストリーズ(Noelle Industries)製)などである。ゲート層は、真空蒸着、金属又は導電性金属酸化物のスパッタリング、導電性ポリマー溶液又は導電性インキあるいは分散液のスピンコーティング、キャストリング、又は印刷による塗布によって調製可能である。ゲート電極層の厚さは、例えば約10nm～約10μmであり、詳細な厚さは例えば、金属薄膜では約10～約200nm、ポリマー導電体では約1～約10μmである。

【0034】ソース及びドレイン電極層は、半導体層に対して低抵抗オーム接触となる材料から製造することができる。ソース及びドレイン電極としての使用に適した典型的な材料は、金、ニッケル、アルミニウム、プラチナ、導電性ポリマー、導電性インキなどのゲート電極材料として挙げられたものなどである。この層の典型的な厚さは、例えば、約40nm～約1μmであり、より詳細な厚さは約100～約400nmである。TFT装置は、幅W、長さLの半導体チャネルを含む。半導体チャネル幅は例えば約10μm～約5mmであり、詳細なチャネル幅は約100μm～約1mmである。半導体チャネル長さは例えば約1μm～約1mmであり、より詳細なチャネル長さは約5～約100μmである。

【0035】ソース電極は接地しており、通常約+10～約-80ボルトの電圧をゲート電極に印加したときに、半導体チャネルを通して移動する電荷キャリアを集めるため、通常、例えば約0～約-80ボルトのバイアス電圧をドレイン電極に印加する。

$$I_{SD} = C_i \mu (W/2L) (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

式中、 $I_{SD}$ は飽和領域におけるドレイン電流であり、WとLはそれぞれ半導体チャネルの幅と長さであり、 $C_i$ はゲート誘電体層の単位面積当たりの静電容量であり、 $V_G$ 及び $V_T$ はそれぞれ、ゲート電圧及びしきい電圧である。この装置の $V_T$ は、飽和領域における $I_{SD}$ の平方根と、測定データから $I_{SD} = 0$ を外挿して求めた装置の $V_G$ との関係から求めた。

【0040】電界効果トランジスタのもうひとつの特性は、その電流オン／オフ比である。これはゲート電圧 $V_G$ がドレイン電圧 $V_D$ と等しいかそれ以上であるときの飽和ソースドレイン電流と、ゲート電圧 $V_G$ がゼロの時のソースドレイン電流との比である。

【0041】比較例

【0036】

【実施例】a) 装置の製造：初期の試験デバイス構造として、図3に記載したトップコンタクト型薄膜トランジスタ構造体を用いた。

【0037】この試験デバイスは、n-ドーブシリコンウエハと、その上に熱生成させた厚さ約110nmの酸化ケイ素層とを含む。ウエハがゲート電極として機能する一方、酸化ケイ素層はゲート誘電体として働き、その静電容量は約32nF/cm<sup>2</sup>(ナノファラッド/平方センチメートル)であった。装置の製造は周囲条件中で行い、周囲の酸素、湿気、又は光への材料及び装置の暴露を防止する対策は何ら講じなかった。シリコンウエハをまずメタノールで清浄にし、空気乾燥後、0.01Mの1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザンのジクロロメタン溶液に、室温で30分間浸した。次にこのウエハをジクロロメタンで洗い、乾燥した。次に、厚さ約30～約100nmの供試半導体ポリチオフェン層を、速さ1,000rpm、約35秒間のスピンコーティングにより、酸化ケイ素誘電体層の上に塗布し、真空中80℃で2時間乾燥した。半導体層の製造に使用した溶液は、適当な溶媒に溶解した1重量%のポリチオフェンを含み、使用前に0.45μmのフィルタで濾過した。その後、金のソース及びドレイン電極を、半導体ポリチオフェン層の上に、様々なチャネル長さのシャドウマスクを通して真空蒸着し、様々な大きさの一連のトランジスタを提供した。念のため製造後の装置は、評価の前には相対湿度約30%の乾燥雰囲気中、暗所で保存した。

【0038】b) TFT装置の特性評価：電界効果トランジスタの性能を、キースリー(Keithley)4200SCS半導体特性評価装置を用いて、暗箱中周囲条件で評価した。キャリア移動度( $\mu$ )は、飽和領域(ゲート電圧、 $V_G < \text{ソースドレイン電圧}$ 、 $V_{SD}$ )におけるデータより、下記の式(1)に従って計算した。

【0039】

【数1】

公知の位置規則性ポリチオフェン、一般にP3HTとして知られるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を含む、一連の比較用の薄膜トランジスタを製作した。この材料はアルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)より購入し、そのクロロベンゼン溶液からメタノールへの沈殿を3回繰り返して精製した。

【0042】前述した手法に従い、周囲条件下でデバイスを製作した。W(幅)=5,000μm、L(長さ)=60μmの大きさのトランジスタを用い、5個以上のトランジスタから得た平均特性値は次のとおりである。  
移動度：1～1.2×10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>/V・sec  
初期電流オン／オフ比：1.5～2.1×10<sup>3</sup>  
5日後の電流オン／オフ比：5～10

【0043】観察された初期電流オン/オフ比が低いのは、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル)が酸化性的ドーピングを受け易く、すなわち環境酸素の存在下ではポリ(3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル)が不安定であることを示している。僅か5日のうちに電流オン/オフ比が減少するの、周囲条件でのポリ(3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル)の機能不安定性を更に裏付けている。

#### 【0044】実施例

##### (a) ポリチオフェン(3)の合成

ポリチオフェン(3)の合成用に選ばれた5, 5'-ビス(3-ドデシル-5-ブロモ-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェンおよび1, 4-ベンゼンビス(ホウ化ビナコール)の2つのモノマーは次のように準備された。

5, 5'-ビス(3-ドデシル-5-ブロモ-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン

【0045】不活性アルゴン雰囲気中、100mlの丸底フラスコ中で、10mlのTHFに懸濁したマグネシウム細片(1.26g, 51.83mmol)を攪拌機で攪拌しながら、これに40mlの無水THFに溶解した2-ブロモ-3-ドデシルチオフェン(11.5g, 34.92mmol)の溶液を、20分間かけてゆっくり加えた。得られた混合物を、約22~約25℃の室温で2時間攪拌し、次に50℃で20分間加熱後室温まで放冷した。この得られた混合物をカニューレを用いて、不活性雰囲気中、250mlの丸底フラスコ中の、80mlの無水THFに溶解した5, 5'-ジブロモ-2, 2'-ジチオフェン(4.5g, 13.88mmol)と、[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ジクロロニッケル(II)(0.189g, 0.35mmol)との混合物に加え、48時間還流した。次に、反応混合物を200mlの酢酸エチルで希釈し、水で2回洗い、5%塩酸(HCl)水溶液で洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒留去後に得られた暗茶色のシロップ状物質を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ法で精製し、さらにメタノールとイソプロパノールの混合液からの再結晶により精製し、5, 5'-ビス(3-ドデシル-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン(収率55%、融点58.9℃)を得た。

【0046】上記で得られた化合物のNMRスペクトルを、室温において、ブルカ(Bruker)DPX300NMRスペクトロメータを用いて測定した。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.18 (d,  $J=5.4\text{ Hz}$ , 2H), 7.13 (d,  $J=3.6\text{ Hz}$ , 2H), 7.02 (d,  $J=3.6\text{ Hz}$ , 2H), 6.94 (d,  $J=5.4\text{ Hz}$ , 2H), 2.78 (t, 4H), 1.65 (q, 1.65, 4H), 1.28 (bs, 36H), 0.88 (m, 6H)

【0047】アルゴン雰囲気下で、3口フラスコ内のジクロロメタン/酢酸(3:1)の混合液35ml中の5, 5'-ビス(3-ドデシル-5-ブロモ-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン(0.61g, 9.22 $\times$ 10 $^{-4}$ mol)の溶液に、固体N-ブロモスクシンイミド(0.348g, 1.95 $\times$ 10 $^{-3}$ mol)の小片を10~20分かけて加えた。2時間反応させた後、沈殿した固体生成物を濾過により集め、ジクロロメタンとメタノールの混合液から再結晶した。収率は約79%、融点は75.6℃であった。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.9 (s, 2H), 7.10 (d,  $J=3.9\text{ Hz}$ , 2H), 6.96 (d,  $J=4.2\text{ Hz}$ , 2H), 2.78 (t, 4H), 1.65 (q, 1.65, 4H), 1.28 (bs, 36H), 0.88 (m, 6H)

【0048】1, 4-ベンゼンビス(ホウ化ビナコール)

アルゴン雰囲気下、約-75℃~約-78℃で500ml丸底フラスコ中の150ml無水テトラヒドロフラン中の1, 4-ジブロモベンゼン(11.9g, 50.44mmol)溶液にベンタン(121ml, 205.7mmol)中のト-ブチルリチウム1.7Mを注射器を用いて滴下して加え、2時間反応させた。次に、2-イソプロピル-4, 4', 5, 5'-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボローレン(65.59g, 353.08mmol)を注射器を用いて素早く加え、反応混合液を同じ温度でさらに2時間攪拌し、次に室温で12時間攪拌した。次に、反応混合液をジクロロメタン150mlで希釈し、固形物を濾過して除去した。有機相を水で3回洗浄し、乾燥させ、上記ホウ化物の粗生成物を濃縮して得た。この粗生成物をヘキサンから再結晶して、収率約59%、融点245.3℃の白色固体を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.8 (s, 4H), 1.3 (s, 24H)

【0049】[重合]トルエン5ml中の5, 5'-ビス(3-ドデシル-5-ブロモ-2-チエニル)-2, 2'-ジチオフェン(0.5g, 0.61mmol)および1, 4-ベンゼンビス(ホウ化ビナコール)(0.2g, 0.61mmol)にアルゴン雰囲気下でテトラキス(トリフェニルホスフィン)-パラジウム(0.014g, 0.012mmol)、トルエン2ml中のALQUART336(0.2g)、及び炭酸ナトリウム溶液(1.5ml)の2M水溶液の混合液を加えた。得られた混合液を2日間穏やかに攪拌しながら還流、加熱した。その後、反応混合液はメタノールに注がれ、沈殿したポリチオフェン生成物は濾過により集められた。ポリチオフェンはトルエンを用いたソックスレー抽出により精製され、次に、メタノールから沈殿させ暗赤色の固体としてポリチオフェン(3)0.416gを得た。

【0050】[デバイスの作製および評価] TFTデバ

イスは、前述した一般的な方法に従って、上記のように作成されたポリチオフェンを用いて周囲条件下で作製された。周囲の酸素、又は光への暴露を防ぐ対策は何ら取らなかった。P3HTデバイス ( $W=5,000\mu\text{m}$ ,  $L=60\mu\text{m}$ ) と同じ大きさのトランジスタを用いて、少なくとも5個のトランジスタの以下の平均特性を得た。

移動度:  $4.3\sim 6.1\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$

初期電流オン/オフ比:  $6.0\sim 9.5\times 10^{-5}$

5日後の電流オン/オフ比:  $1.8\sim 5.5\times 10^{-5}$

30日後の電流オン/オフ比:  $6.8\sim 8.4\times 10^{-4}$

【0051】ポリチオフェン半導体層の安定度が、初期電流オン/オフ比の大きさと、電流オン/オフ比が時間経過とともにゆっくり減少することにより示された。

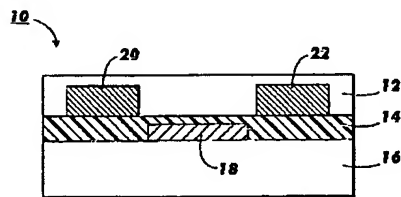
【0052】

【発明の効果】本発明により、薄膜トランジスタ装置のような超小形電子装置の用途に有用な、ポリチオフェン類などの半導体ポリマーが提供される。

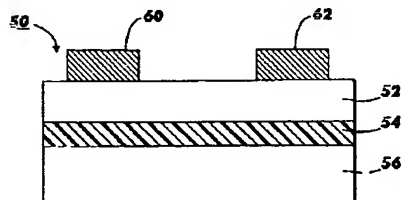
【図面の簡単な説明】

【図1】 例として特定のポリチオフェン類がTFT構造のチャネル物質として選ばれ実施の形態の概略図である。

【図1】



【図3】



【図2】 例として特定のポリチオフェン類がTFT構造のチャネル物質として選ばれ実施の形態の概略図である。

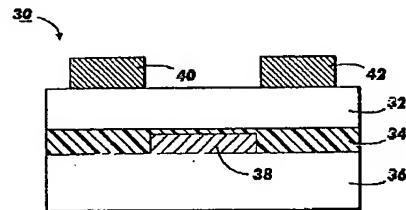
【図3】 例として特定のポリチオフェン類がTFT構造のチャネル物質として選ばれ実施の形態の概略図である。

【図4】 例として特定のポリチオフェン類がTFT構造のチャネル物質として選ばれ実施の形態の概略図である。

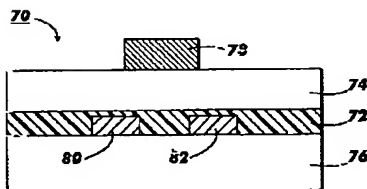
【符号の説明】

10 薄膜トランジスタ構造体、12 ポリチオフェン半導体層、14 絶縁性誘電体層、16 基板、18 ゲート電極、20 ソース電極、22 ドレイン電極、30 薄膜トランジスタ構造体、32 ポリチオフェン半導体層、34 絶縁性誘電体層、36 基板、38 ゲート電極、40 ソース電極、42 ドレイン電極、50 薄膜トランジスタ構造体、52 ポリチオフェン半導体層、54 酸化ケイ素誘電体層、56 シリコンウエハ、60 ソース電極、62 ドレイン電極、70 薄膜トランジスタ構造体、72 ポリチオフェン半導体層、74 絶縁性誘電体層、76 基板、78 ゲート電極、80 ソース電極、82 ドレイン電極。

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 イリアン ウー  
カナダ オンタリオ ミシソガ ボナー  
ロード 2360 アパートメント 1004

(72)発明者 ユー クイ  
カナダ オンタリオ ミシソガ グレン  
エリン ドライブ #607-6650

( 25 ) 103-268083 ( P2003-268083A )

F ターム ( 参考 ) 4J032 BA03 BA21 BB06 BB09 BC03  
BC12 CG01  
5F110 AA30 CC03 CC05 CC07 DD01  
DD02 DD05 EE01 EE02 EE03  
EE07 EE08 EE42 EE43 EE44  
FF01 FF02 FF03 GG05 GG24  
GG28 GG29 GG42 HK02 HK03